

DERWENT PUBLICATIONS LTD.

84-057086/10	103 M13 V03 X22	DURE 28.08.82	L(3-A1A) M(13-D3)	044
DURRWACHTER FA DODUCO 28.08.82-DE-232097 (01.03.84) C23c-11/10 H01h-01/06	Tungsten contact with corrosion resistant layer - of recrystallised coarse tungsten grains	DE 3232-097-A	holder made of ceramic (esp. alumina) during heat treatment. The carburising atmos. is pref. an endothermic atmos. of natural gas or propane. The resulting recrystallised tungsten layer is 5-30 (pref. 10-20) μ thick. (16pp1 501 TSDwgNo0/2).	
1084-02417.1	The tungsten contact piece is heat treated at 1,080-1,160 (pref. 1,120) $^{\circ}$ C, pref. for 5-20 mins., in a carburising atmos. pref. having a carbon level of 0.2-0.6%. The resulting contact piece has a tungsten surface layer which has been recrystallised to form enlarged crystallites (pref. elongated crystallites with their longitudinal axes perpendicular to the contact surface).			

USE/ADVANTAGE

The contact piece is useful as an interruptor contact for ignition devices of Otto engines. The surface layer has good resistance to corrosion by ammonia-contg. atmospheres, is produced at lower temps. than prior art tungsten carbide layers and can be produced simultaneously with brazing of the contact to a support.

DETAILS

Pref. the contact piece is placed on a brazing metal insert on a metal support and the assembly is held by a

DE3232097-A

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 32 32 097 A 1

⑯ Int. Cl. 3:
C 23 C 11/10
H 01 H 1/06

DE 32 32 097 A 1

⑯ Aktenzeichen: P 32 32 097.3
⑯ Anmeldetag: 28. 8. 82
⑯ Offenlegungstag: 1. 3. 84

⑯ Anmelder:
Doduco KG Dr. Eugen Dürrwächter, 7530 Pforzheim,
DE

⑯ Erfinder:
Mayer, Ursula, Dipl.-Phys. Dr., 7530 Pforzheim, DE;
Stempel, Günter, 7531 Eisingen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Verfahren zur Erzeugung einer korrosionshemmenden Deckschicht auf Kontaktstücken aus Wolfram und nach
diesem Verfahren hergestelltes Kontaktstück

Es wird beschrieben, wie durch Behandlung von Wolfram-
kontaktstücken in karburierender Atmosphäre bei Temperatu-
ren zwischen 1080° C und 1160° C eine korrosionshemmende
Deckschicht erzeugt werden kann. (32 32 097)

DE 32 32 097 A 1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DR. RUDOLF BAUER · DIPLO.-ING. HELMUT HUBBACH
DIPL.-PHYS. ULRICH TWELMEIER

WESTLICHE 28-31 (AM LEOPOLDPLATZ)
D-7530 PFORZHEIM (WEST-GERMANY)
• (0 72 31) 10 22 60/70 · TELEGRAMME PATMARK

16. Juli 1982 III/Be

DODUCO KG Dr. Eugen Dürrwächter, 7530 Pforzheim

"Verfahren zur Erzeugung einer korrosions-hemmenden Deckschicht auf Kontaktstücken aus Wolfram und nach diesem Verfahren hergestelltes Kontaktstück"

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Erzeugung einer korrosions-hemmenden Deckschicht auf Kontaktstücken aus Wolfram durch Wärmebehandeln der Kontaktstücke in einer karburierenden Atmosphäre, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung bei Temperaturen zwischen 1080° C und 1160° C erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dauer der Wärmebehandlung zwischen 5 und 20 Minuten liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung in einer karburierenden Atmosphäre mit einem Kohlenstoffpegel zwischen 0,2 % und 0,6 % erfolgt.

28.08.82

3232097

- 2 -

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung bei einer Temperatur von ca. 1120°C erfolgt.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mit einer korrosionshemmenden Deckschicht zu versehenen Oberflächenbereiche der Kontaktstücke während der Wärmebehandlung der karburierenden Atmosphäre frei ausgesetzt werden.
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die karburierende Atmosphäre endotherm aus Erdgas oder aus Propan erzeugt wird.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche zur Erzeugung einer korrosionshemmenden Deckschicht auf Kontaktstücken, welche zum Auflöten auf metallische Kontaktträger bestimmt sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaktstücke vor der Wärmebehandlung unter Zwischenfügung von Lotmetall auf ihre Kontaktträger aufgelegt werden.
8. Elektrisches Kontaktstück aus Wolfram mit einer korrosionshemmenden Deckschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht aus

28.08.82

3232097

- 3 -

Wolfram besteht und sich gegenüber dem restlichen Kontaktstück durch deutlich vergrößerte Wolframkristallite infolge Umkristallisierung des Wolframs auszeichnet.

5

9. Elektrisches Kontaktstück nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht zwischen 5 μm und 30 μm , vorzugsweise zwischen 10 μm und 20 μm dick ist.

10

10. Elektrisches Kontaktstück nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Wolframkristallite in der Deckschicht eine längliche Gestalt aufweisen und mit ihrer Längsrichtung senkrecht zur Kontaktobерfläche orientiert sind.

15

26.08.82

3232097

- 4 -

Beschreibung:

Ausgangspunkt der Erfindung ist ein Verfahren mit den Merkmalen des Oberbegriffs des Patentanspruchs 1. Ein solches Verfahren ist aus dem Aufsatz "On the properties of Tungsten Contacts with Thin Layer of Tungsten Carbide on the Contact Surface" von Yoshihiro Umeda und Masato Fujii in Nippon Tungsten Review 4 (1971) 18-25 und aus dem Aufsatz "The Corrosion Resistance of Tungsten Contacts in Ammonia Gas Atmosphere" von Shinya Honda, Masati Fuji und Naomi Sugita, Veröffentlichung der Nippon Tungsten Co. Ltd., Tokyo 1976, bekannt.

Die Autoren haben Wolframkontakte, welche vor allem als Unterbrecherkontakte in Zündeinrichtungen für Ottomotoren benötigt werden, in Graphitpulver eingebettet und ein bis drei Stunden lang bei Temperaturen zwischen 1200° C und 1400° C unter Wasserstoffgas behandelt. Das Wasserstoffgas bildet mit dem Graphitpulver Methan und dieses karburiert die Wolframkontakte. Es zeigte sich, daß man Deckschichten aus Wolframkarbid erhielt, deren Dicke zwischen etwa 1 μm und 8 μm lag und weniger von der Behandlungsdauer als von der Behandlungstemperatur abhing. Bei den Kontaktstücken, welche bei 1300° C und höher karburiert worden waren, zeigte

sich eine deutliche Verminderung der Korrosionsanfälligkeit in feuchter Luft. Eine Verminderung der Korrosionsanfälligkeit wurde auch gegenüber dem Angriff von Ammoniak enthaltender Atmosphäre beobachtet, doch vermerken die Autoren, daß selbst bei einer Karburierung bei einer Temperatur von 1400° C, welche bei den Untersuchungen der dicksten Wolframkarbiddeckschichten lieferte, die Korrosionsanfälligkeit gegen ammoniakhaltige Luft so groß ist, daß die Verwendung karburiertes Wolframkontakte unter solchen Umgebungsbedingungen nicht empfohlen werden kann.

Untersuchungen im Hause der Anmelderin, denen die Aufgabe zugrunde lag, das Korrosionsverhalten von Wolfram-Zündkontakte für Ottomotoren gegenüber ammoniakalischen Angriff zu verbessern, haben diesen Sachverhalt bestätigt. Umso überraschender war es, daß die Erfinder völlig unerwartet herausfanden, daß man einen wirksamen Schutz von Wolframkontakte-
stücken vor ammoniakalischer Angriff bei einer Wärmebehandlung der Kontaktstücke in karburierender Atmosphäre bereits bei Temperaturen erreicht, die deutlich unter 1200° C liegen, nämlich bei Temperaturen zwischen 1080° C und 1160° C, vorzugsweise bei 1120° C. Eine Erklärung für den Erfolg des erfindungs-
gemäßen Behandlungsverfahrens kann noch nicht mit

28.08.82

3232097

- 6 -

Sicherheit angegeben werden. Während Wolframkontakte, die bei 1300° C bis 1400° C bis zu drei Stunden lang in Graphitpulver und unter Wasserstoffgas behandelt wurden, eine sowohl mit 5 dem Lichtmikroskop als auch durch Mikrohärteprüfung nachweisbare, einige μm dicke Wolframkarbidschicht aufwiesen, ist bei den erfindungsgemäß behandelten Wolframkontakte, die mit dem Lichtmikroskop noch mit dem Rasterelektronenmikroskop noch mittels Mikrohärteprüfung anhand einer Härtesteigerung nachzuweisen. Man konnte allerdings durch Beobachtung mit dem Rasterelektronenmikroskop erkennen, daß bei den erfindungsgemäß behandelten Wolframkontakte in einer bis 10 zu etwa 30 μm dicken Oberflächenschicht eine Umkristallisation des Wolframs erfolgt ist, die mit erkennbarem Kornwachstum einhergeht. Das Kornwachstum geht von der Oberfläche aus und 15 führt zur Ausbildung von länglichen Einkristallen in der Deckschicht, welche im wesentlichen mit ihrer Längsrichtung senkrecht zur Kontaktfläche verlaufen. Durch die Umkristallisation wird eine in sich 20 geschlossene Deckschicht erzeugt, welche anscheinend für den unerwartet guten Korrosionsschutz verantwortlich ist.

Daß die Ausbildung der korrosionshemmenden Deckschicht nicht nur eine Folge der Wärmebehandlung ist, sondern auch dem Einfluß der karburierenden Atmosphäre zuzuschreiben ist, wird durch eine Beobachtung belegt, wonach ein Wolframkontaktestück, welches während der Wärmebehandlung auf einer Unterlage flächig aufliegt, sodaß der Zutritt des karburierenden Gases behindert ist, an seiner Unterseite eine korrosionshemmende Deckschicht nur unzureichend oder garnicht ausbildet. Es wird deshalb bevorzugt, die Oberflächenbereiche der Kontaktstücke, welche einen Korrosionsschutz erhalten sollen, dem karburierenden Gas frei auszusetzen, nicht aber den sonst bei der Karburierung von Wolfram üblichen Weg zu gehen, die Kontaktstücke in Graphitpulver einzubetten und die Behandlung in einer mit dem Graphit reagierenden Wasserstoffatmosphäre vorzunehmen. Die karburierende Atmosphäre wird vorzugsweise endotherm aus Erdgas oder aus Propan erzeugt.

Gute Ergebnisse werden erzielt bei Wärmebehandlungs- dauern zwischen 5 und 20 Minuten und bei Kohlenstoff- pegeln zwischen 0,2 % und 0,6 %.

Die Träger (Platten, Schalen oder Lehren), auf denen die Kontaktstücke bei der Wärmebehandlung liegen, können aus keramischem Material, vor allem aus Aluminiumoxid, bestehen, doch ist darauf zu achten, daß diese keine Substanzen ausgast, die die Ausbildung der korrosionshemmenden Deckschichten

000-000-002

- 8 -

beeinträchtigen oder gar die Korrosion des Wolframs fördern. Vorzugsweise werden Träger aus Graphit verwendet, denn Graphit fördert die Ausbildung der korrosionshemmenden Deckschicht auch dort, wo die Kontaktstücke auf dem Graphitträger aufliegen.

Kontaktstücke aus Wolfram werden üblicherweise auf einen metallischen Träger (z.B. auf einen Kontakthebel) aufgelötet verwendet. Die Unterseite, mit welcher die Wolframkontakte auf ihren metallischen Träger aufgelötet werden, benötigt keine korrosionshemmende Deckschicht. Es ist daher besonders vorteilhaft, den Lötvorgang und die Behandlung zur Erzeugung der Deckschicht zu einem einheitlichen Arbeitsgang zusammenzufassen und auf den Träger, insbesondere eine Graphitlehre, jeweils zuunterst den metallischen Kontaktträger (z.B. einen Kontaktthebel), darauf ein mit seiner Arbeitstemperatur auf die vorgesehene Wärmebehandlungs temperatur abgestimmtes Lotmetall, vorzugsweise in Form eines Lotplättchens, und darauf schließlich das Wolframkонтактstück aufzulegen und diese Anordnung der Wärmebehandlung in karburierender Atmosphäre zu unterziehen. Auf diese Weise ist die Erzeugung der korrosionshemmenden Deckschicht kaum mit zusätzlichen Kosten verbunden, denn zum Löten wird ohnehin ein Ofen mit Schutzgasatmosphäre benötigt. Vorteilhaft ist bei diesem Verfahren auch, daß die korrosionshemmende Deckschicht genau dort

entsteht, wo sie wirklich benötigt wird, nämlich auf der kontaktgebenden Oberfläche, welche bei der Wärmebehandlung vom karburierenden Gas frei umströmt werden kann, nicht aber auf der Lötseite, 5 wo sie u.U. die Festigkeit der Lötverbindung beeinträchtigen könnte.

Das Erscheinungsbild der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Kontaktstücke weist somit 10 eine Deckschicht aus Wolfram auf, in welcher die Wolframkristallite im Vergleich mit dem restlichen Kontaktstück infolge einer durch das Behandlungsverfahren erfolgten Umkristallisierung deutlich vergrößert sind. Für einen wirkungsvollen Korrosionsschutz sollte diese Deckschicht zwischen 5 µm und 15 30 µm, vorzugsweise zwischen 10 µm und 20 µm dick sein. Augenscheinlich wachsen die Kristallite der Deckschicht von der Oberfläche ausgehend in das Wolframkontaktestück hinein und bieten das Erscheinungsbild einer Stengelkristallisation. 20

Wolframkontaktestücke haben zumeist die Gestalt von Plättchen, welche aus pulvermetallurgisch hergestellten und durch Hämmern und/oder Ziehen 25 verdichteten und verfestigten Stäben durch Schneiden gewonnen werden. Sie besitzen daher üblicherweise eine Textur, welche senkrecht zur Kontaktfläche verläuft. In Richtung dieser Textur sind vorzugsweise auch die Kristallite der erfindungsgemäßen Deckschicht orientiert. 30

Beispiel 1:

Pulvermetallurgisch hergestellte Kontaktplättchen aus Wolfram mit einer senkrecht zur Kontaktfläche verlaufenden Textur werden in einer Lötlehre aus Graphit jeweils unter Zwischenfügung eines

5 Plättchens aus einem Hartlot auf einen metallischen Kontaktträger aufgelegt und für die Dauer von 8 Minuten bei einer Temperatur von ca. 1120° C in einer karburierenden Atmosphäre mit einem Kohlenstoffpegel von ca. 0,25 % behandelt. Die

10 behandelten Kontaktstücke weisen an der Kontakt-oberfläche eine zwischen 13 µm und 17 µm dicke Deckschicht aus länglichen, in Richtung der ursprünglichen Textur des Wolframkонтактstücks orientierten Wolframkristalliten auf, die das

15 Erscheinungsbild einer Stengelkristallisation zeigen.

Die aufgelöteten Wolfram-Kontaktstücke wurden dem folgenden Korrosionstest unterzogen: In einem

20 Exsikkator mit 20 l Inhalt wurde ein 50 ml-Kolben mit 1-%iger NH_4OH -Lösung aufgestellt. Der Bodenraum des Exsikkators enthielt gesättigte Ammoniumsulfatlösung (440g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ auf 0,5 l destilliertes Wasser), über welcher sich im Exsikkator eine

25 relative Feuchte von 81 % einstellt. In diese ammoniakhaltige Atmosphäre wurden die Wolfram-kontaktstücke bei Raumtemperatur (20°C) eingebracht.

Der Korrosionstest zeigte die korrosionshemmende

30 Wirkung der erzeugten Deckschicht: Nach einer Ein-wirkungsdauer der ammoniakhaltigen Atmosphäre von 168 Stunden blieben die Kontaktflächen blank

und zeigten keine Anlauffarben.

Beispiel 2:

5 Wie Beispiel 1, jedoch erfolgt die Behandlung in einer karburierenden Atmosphäre mit einem Kohlenstoffpegel von ca. 0,35 % für die Dauer von ca. 16 Minuten. Die behandelten Kontaktstücke weisen eine zwischen 17 μm und 20 μm dicke Deckschicht 10 auf, welche auch durch einen ¹⁶⁸ Stunden dauernden Korrosionstest wie im Beispiel 1 beschrieben nicht angegriffen wird.

Beispiel 3:

15 Wie Beispiel 1, jedoch erfolgt die Behandlung in einer karburierenden Atmosphäre mit einem Kohlenstoffpegel von 0,4 %. Die behandelten Kontaktstücke weisen eine zwischen 17 μm und 20 μm dicke Deckschicht 20 auf, welche auch durch einen 168 Stunden dauernden Korrosionstest wie im Beispiel 1 beschrieben nicht angegriffen wird.

Das beigefügte Bild 1 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Gefüges eines solchen 25 Wolframkontaktestückes in 1100-facher Vergrößerung, und Bild 2 zeigt in gleicher Vergrößerung zum Vergleich das Gefügebild eines unbehandelten Wolframkontaktestückes.

30 Beispiel 4:

Pulvermetallurgisch hergestellte Kontaktplättchen

aus Wolfram mit einer senkrecht zur Kontaktfläche verlaufenden Textur werden flach auf eine Graphitplatte aufgelegt und für die Dauer von 8 Minuten in einer karburierenden Atmosphäre mit einem Kohlenstoffpegel von ca. 0,25 % bei einer Temperatur von ca. 1100° C behandelt. Die behandelten Plättchen zeigten eine Deckschicht aus länglichen, in Richtung der ursprünglichen Gefügetextur orientierten Wolframkristalliten, die das Erscheinungsbild einer Stengelkristallisation zeigen. Die Deckschicht war an der Oberseite der Kontaktplättchen, die dem freien Gasstrom des karburierenden Gases ausgesetzt war, zwischen 10 µm und 15 µm dick, an der Unterseite weniger dick. Der Korrosionstest gemäß Beispiel 1 ergab, daß nach einer Einwirkungsdauer von 24 Stunden die Kontaktplättchen noch beidseitig blank und frei von Anlauffarben waren, daß nach einer Einwirkungsdauer von 48 Stunden die Oberseiten aller Kontaktplättchen und die Unterseiten von zwei Dritteln der Kontaktplättchen blank und frei von Anlauffarben waren, während die Unterseiten des restlichen Drittels im Zentrum angelaufen waren. Nach einer Einwirkungsdauer von 168 Stunden zeigte lediglich die Hälfte der Kontaktplättchen im Zentrum ihrer Unterseiten Anlauffarben, im übrigen waren die Kontaktplättchen glatt und ohne Anlauffarben.

Beispiel 5:

Wie Beispiel 4, jedoch wurden die Kontaktplättchen so auf eine mit durchgehenden Bohrungen versehene Graphitplatte gelegt, daß die Kontaktplättchen

jeweils mittig auf diesen Bohrungen lagen und das karburierende Gas durch diese Bohrungen das Zentrum der Unterseite der Kontaktplättchen erreichen konnte. Die behandelten Kontaktplättchen 5 wiesen eine Deckschicht auf, die beidseitig zwischen 10 µm und 15 µm betrug. Nach Durchführen des beschriebenen Korrosionstests über 168 Stunden Dauer waren die Kontaktplättchen beidseitig blank und frei von Anlauffarben.

10

Beispiel 6:

Wie Beispiel 4, jedoch wurden die Kontaktplättchen 15 zur Behandlung auf eine Platte aus keramischem Werkstoff aufgelegt. Auf der Oberseite bildete sich eine zwischen 10 µm und 15 µm dicke, umkristallisierte Wolframdeckschicht aus, welche dem beschriebenen Korrosionstest über eine Dauer von 48 Stunden standhielten, ohne Anlauffarben zu 20 zeigen. Die Unterseite der Kontaktplättchen zeigte jedoch in allen Fällen bereits nach einer Eintauchzeit von 24 Stunden rotblaue Anlauffarben und nach 48 Stunden eine verstärkte Korrosion mit blaugrauen Anlauffarben. Nach einer Einwirkungsdauer 25 von 72 Stunden zeigten einige Kontaktplättchen darüberhinaus leichte Anlaufstellen auf der Oberseite, was auf ein Übergreifen der Korrosion von der Unterseite auf die Oberseite zurückzuführen sein dürfte.

20.08.82

- 14 -

Vergleichsbeispiel:

Pulvermetallurgisch hergestellte Kontaktplättchen aus Wolfram mit einer senkrecht zur Kontaktfläche verlaufenden Textur werden in Graphitpulver eingebettet für die Dauer von 3 Stunden unter 5 Wasserstoffgas bei einer Temperatur von 1400° C behandelt. Es entsteht auf den Kontaktplättchen allseitig eine ca. 4 µm dicke, lichtmikroskopisch und durch Mikrohärteprüfung nachweisbare Wolframkarbid-deckschicht, welche jedoch in dem beschriebenen 10 Korrosionstest bereits nach einer Einwirkungsdauer von 1-2 Tagen deutliche Korrosionserscheinungen zeigt.

-15-

3232097

Nummer: 32 32 097
Int. Cl.3: C 23 C 11/10
Anmeldetag: 28. August 1982
Off.legungstag: 1. März 1984

Bild 1
BEST AVAILABLE COPY

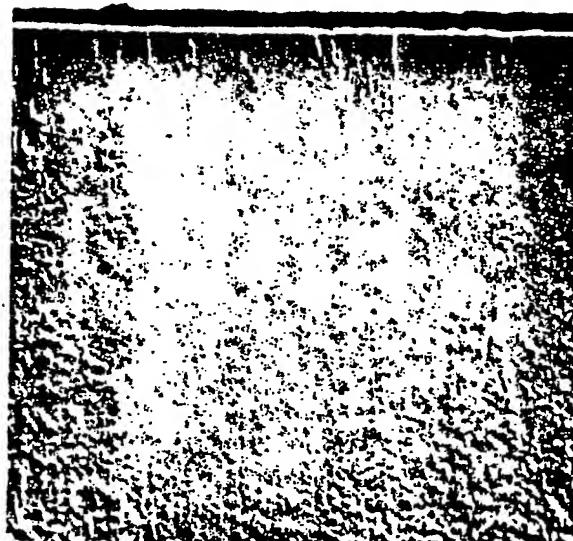
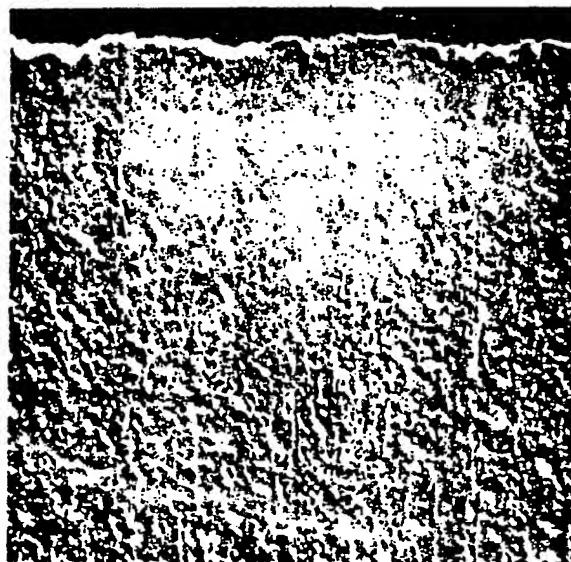


Bild 2



THIS PAGE BLANK (USPTO)